





MULTILAYER COMPOSITION OF FLUOROPOLYMER AND HYDROGEN- ADDED POLYMER

Patent number: JP2002144499
Publication date: 2002-05-21
Inventor: ABUSLEME JULIO A; MANZONI CLAUDIA
Applicant: AUSIMONT SPA
Classification:
- international: **B32B1/08; B32B27/28; B32B1/00; B32B27/28;** (IPC1-7): B32B27/30; C08K5/00; C08K5/14; C08L27/22
- european: B32B1/08; B32B27/28
Application number: JP20010280281 20010914
Priority number(s): IT2000MI02028 20000918

Also published as:

 EP1188555 (A2)
 US6706351 (B2)
 US2002168529 (A)
 EP1188555 (A3)

Report a data error he**Abstract of JP2002144499**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer polymer product that has high adhesion between single layers and shows both a high chemical resistance characteristic of a fluorinated polymer and excellent mechanical characteristics exerted on the occasion when a hydrogen-added polymer is thermally processed. **SOLUTION:** The present multilayer composition is composed of a first layer constituted mainly of a copolymer of ethylene(E) with tetrafluoroethylene(TFE) and/or chlorotrifluoroethylene(CTFE) (A), a second intermediate layer constituted of a thermally processible copolymer of the ethylene(E) with the tetrafluoroethylene(TFE) and/or the chlorotrifluoroethylene(CTFE), which is modified by an acrylic monomer, (B) and a third layer constituted mainly of the hydrogen-added polymer (C). The layer (B) and/or the layer (C) contains one or more crosslinking agents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-144499
(P2002-144499A)

(43) 公開日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	D 4 F 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
	5/14	5/14	
C 0 8 L 27/22		C 0 8 L 27/22	

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-280281(P2001-280281)	(71) 出願人	392001645 オーシモント エス. ビー. エー. AUSIMONT SOCIETA PE R AZIONI イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ リリオ ボッシ 3
(22) 出願日	平成13年9月14日(2001.9.14)	(72) 発明者	ジュリオ エー. アブスレメ イタリア、ヴァレセ、21047 サロンノ、 ヴィア ベルガモ 5
(31) 優先権主張番号	M I 2 0 0 0 A 0 0 2 0 2 8	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日	平成12年9月18日(2000.9.18)		
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマーと水素添加ポリマーとからなる多層組成物

(57) 【要約】

【課題】 単層間で高い接着性を有し、同時にフッ素化ポリマーに特徴的な高い耐薬品性と水素添加ポリマーが熱加工される時の良好な機械特性を示す多層ポリマー製品の提供。

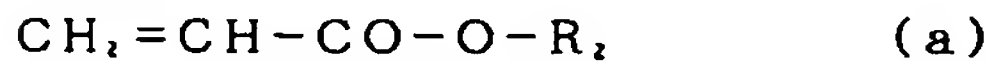
【解決手段】 A) テトラフルオロエチレン (T F E) およびまたはクロロトリフルオロエチレン (C T F E) とのエチレン (E) の共重合体を主成分とする第一層、
B) アクリルモノマーで変性された、テトラフルオロエチレン (T F E) および/またはクロロトリフルオロエチレン (C T F E) とのエチレン (E) の熱加工可能な共重合体からなる第二中間層、および
C) 水素添加ポリマーを主成分とする第三層からなり、層B) および/または層C) 中に、一つまたはそれ以上の架橋剤を含有している前記の多層組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次のものから構成される多層組成物：

A) テトラフルオロエチレン (TFE) および／またはクロロトリフルオロエチレン (CTFE) とのエチレン (E) の共重合体を主成分とする第一層、

B) 式：



【式中、 R_2 は炭素原子1～20の $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の水素化基で、直鎖および／または分岐した、アルキル基またはシクロアルキル基であるか、または R_2 はHであり、 R_2 基はヘテロ原子を任意に含み、OH、COOH、エポキシイド、エステル及びエーテルから選択される1またはそれ以上の官能基を任意に含む】のアクリルモノマーで変性された、テトラフルオロエチレン (TFE) および／またはクロロトリフルオロエチレン (CTFE) とのエチレン (E) の熱加工可能な共重合体からなる第二中間層、および

C) 水素添加ポリマーを主成分とする第三層とからなり、層B) および／または層C) 中に一つまたはそれ以上の架橋剤を含有する多層組成物。

【請求項2】 層A) の共重合体が、

- 30～60モル%のエチレン；
- 40～70モル%のテトラフルオロエチレンおよび／またはクロロトリフルオロエチレンから選択されるフッ素化モノマー；および
- 任意に、前記のモノマーの和に対して0.1～5モル%の、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロジオキソール、ヘキサフルオロイソブテンから選択されるフッ素化モノマー；を含む請求項1による多層組成物。

【請求項3】 層B) の熱加工可能な共重合体が、

- 10～70モル%のエチレン、
- 30～90モル%のテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンから選択されるフッ素化モノマー、および
- 前記のモノマーの和に対し、0.1～30モル%のコモノマー (a) により形成される請求項1または2による多層組成物。

【請求項4】 層B) が、層B) の共重合体に対して0～95重量%の量の層A) の熱加工可能な共重合体からなり、ただし層B) が、式 (a) のアクリルモノマー量を少なくとも0.1モル%含む、請求項1～3のいずれか一つによる多層組成物。

【請求項5】 層C) の水素添加ポリマーが、熱加工可能またはエラストマータイプである請求項1～4のいずれか一つによる多層組成物。

【請求項6】 熱加工可能な水素添加ポリマーが、ヒドロセルロースポリマー、ポリアミド、ポリアミド共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ塩

化ビニル (PVC)、ポリスルホン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、またはポリアクリロブタジエンスチレン (ABS) である請求項5による多層組成物。

【請求項7】 水素添加エラストマーが、アクリルゴム、ニトリルゴム (NBR)、エチレン－プロピレンゴム (EPM)、エチレン－プロピレン－ジエンゴム (EPDM)、PVCと混合したニトリルゴム (NVC)、またはエピクロロヒドリンゴム (CO及びECO) である請求項5による多層組成物。

10 【請求項8】 架橋剤が、ラジカルタイプまたはイオンタイプである請求項1～7のいずれか一つによる多層組成物。

【請求項9】 ラジカル架橋剤が、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリアリルシアヌレート (TAC)、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、フェニルインダンのエステル、アリールポリカルボン酸のトリアリルエステル、またはビスオレフィンである請求項8による多層組成物。

20 【請求項10】 ラジカル架橋剤が、パーオキシドと組み合わせて使用される請求項8または9による多層組成物。

【請求項11】 パーオキシドが層C) 中に存在するとき、架橋剤が層B) 中に存在し、あるいはその逆である請求項8～10のいずれか一つによる多層組成物。

【請求項12】 イオン性架橋剤が、アミンタイプ、マレイミド誘導体、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ の脂肪族ジアミン、またはポリヒドロキシ芳香族化合物であり、任意にアンモニウムまたはホスホニウム塩、ホスホランアミン塩から選択される架橋促進剤と組み合わせる請求項8による多層組成物。

30 【請求項13】 イオン性架橋剤が、脂肪族または芳香族の保護されたジアミンである請求項12による多層組成物。

【請求項14】 アミンが、層C) 中で使用される請求項12または13による多層組成物。

【請求項15】 架橋剤の量が、ポリマーに対して、0.1～20.0重量%の範囲である請求項8～14のいずれか一つによる多層組成物。

40 【請求項16】 層A)、B) 及びC) の共押出により得られうる請求項1～15のいずれか一つによる多層組成物。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか一つによる多層組成物から得られうる製品。

【請求項18】 燃料ライン及び燃料ホースの形態の請求項17による製品。

50 【請求項19】 以下の層：層B) の共重合体に対して、0～95重量%の量の層A) の熱加工可能な共重合体からなり、ただし層B) が式 (a) のアクリルモノマーを0.5モル%以下の量で含む請求項1～15のいずれか一つで定義されたB)；および請求項1～15の

いずれか一つで定義されているC) ; とからなり、B) および/または層C) 中に、一つまたはそれ以上の架橋剤を含有する多層組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単層間の改善された接着性を有する、熱加工可能なフルオロポリマーと水素添加ポリマーとからなる多層組成物に関する。

【0002】詳しくは、本発明は、熱加工可能なフルオロポリマー〔テトラフルオロエチレン(TFE)および/またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレン(E)の共重合体である〕と水素添加ポリマーとを主成分とする多層組成物に関する。前記の多層組成物は、単層間の改善された接着性と高い耐薬品性を示す。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】自動車産業に於いて、水素添加ポリマーを燃料ホースや燃料ラインの製造に使用することは先行技術で公知である。水素添加ポリマーの例としては、ポリアミド、ポリ塩化ビニル(PVC)、ニトリルゴム(NBR)である。前記のポリマーから得られた製品の欠点は、低い耐薬品性と、ガソリン及びオイル、殊にSFオイルに対する高い透過性である。この液体、殊にガソリンに対する高い透過性は、危険物質が環境へ多量に放出されることを意味する。ほとんどの国の法規が、環境への影響のために、これらの放出に対しますます制限を強めている。したがって、低い透過性と改善された耐薬品性を有する製品が求められている。

【0004】フッ素化ポリマーが、水素添加ポリマーと比べて、ガソリン、および殊に自動車産業で使用される浸透性のオイルに対して優れた耐薬品性を有していることは公知である。フッ素化ポリマーの欠点は高いコストであり、それにより使用が制限される。

【0005】フッ素化ポリマーの使用を経済的に可能にするために、例えば燃料ホース(水素化ゴム/フッ素化ポリマー)や燃料ライン(ポリアミド/フッ素化ポリマー)の製造において、水素添加ポリマーをフッ素化ポリマーで積層することが試みられている。しかしながら、フッ素化ポリマーと水素添加ポリマー間の粘着は極めて弱い。これらの積層を可能にするような解決策を発見する研究が進められた。殊に、テトラフルオロエチレン(TFE)および/またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレン(E)の熱加工可能なフッ素化共重合体、例えばオーシメントにより商品化されたハラー(Halar)(登録商標)に関しては本当である。本出発明者により実施されたテストは(比較例を参照されたい)、水素添加ポリマー/フッ素化ポリマーの2層積層物では、製品の層間で弱い粘着かまたは、ほとんどの場合、非粘着の結果を示した。

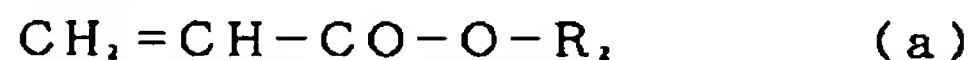
【0006】それ故、多層ポリマーを、単層間で高い接着性を有し、同時にフッ素化ポリマーに特徴的な高い耐薬品性と水素添加ポリマーが熱加工される時の良好な機械特性を示す製品とする必要性が感じられていた。

【0007】

【問題を解決するための手段】それ故、本発明の目的は、

A) テトラフルオロエチレン(TFE)および/またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、好ましくはCTFEとのエチレン(E)の共重合体をベースとする第一層;

B) 式:



【式中、R₁は炭素原子1~20のC₁~C₂₀の水素化基で、直鎖および/または分岐したアルキル基またはシクロアルキル基であるか、またはR₁はHであり、R₁基は、ヘテロ原子、好ましくはC、O、Nを任意に含んでもよく、好ましくはOH、COOH、エポキシイド、エステル及びエーテルから選択される一またはそれ以上の官能基を任意に含んでもよい】のアクリルモノマーで変性された、テトラフルオロエチレン(TFE)および/またはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレン(E)の熱加工可能な共重合体を主成分とする第二中間層、および

C) 水素添加ポリマーを主成分とする第三層; からなり、層B) および/または層C) 中に、一つまたはそれ以上のフッ素化ポリマーの架橋剤を含有している多層組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】層A) の共重合体は、-30~60モル%、好ましくは40~50%のエチレン;-40~70モル%、好ましくは50~60%の、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンまたはそれらの混合物から選択されたフッ素化モノマー;-任意に、前記のモノマーの和に対して0.1~5モル%の、パーフルオロアルキルビニルエーテル、好ましくはパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)、パーフルオロジオキソール、ヘキサフルオロイソブテンから選択されるフッ素化モノマーを含む。

【0009】層B) の熱加工可能な共重合体は、-10~70モル%、好ましくは35~55%のエチレン;-30~90モル%、好ましくは45~65%の、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、またはそれらの混合物、好ましくはCTFE、から選択されたフッ素化モノマー;-前記のモノマーの和に対して0.1~30モル%、好ましくは1~モル15%のアクリルモノマー(a)により形成される。

【0010】式(a)のアクリルモノマーは好ましくはn-ブチルアクリレートである。

【0011】任意に、層B) は、層B) の共重合体に対

して0～95重量%、好ましくは70～95重量%の量の熱加工可能な層A)の共重合体からなり、ただし層B)は式(a)のアクリルモノマー量を少なくとも0.1モル%含む。層B)に於いて、A)とB)の共重合体のブレンドが使用され、そしてブレンド中の式a)のモノマーの最終量が0.5モル%より少ない場合、多層体は層A)を使用せずに作ることが出来、それでも多層体の特性が実質的に保持されることが本出願人により発見されている。

【0012】層C)の水素添加ポリマーは、熱加工可能またはエラストマータイプであり、好ましくは熱加工可能タイプである。熱加工可能なポリマーの中でも、ヒドロセルロースポリマー、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12のようなポリアミド、ポリアミド共重合体、ポリカーボネート、例えばポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、例えば高及び低密度ポリエチレンのようなポリオレフィン、オレフィン共重合体、ポリイミド、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスルホン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリアクリロブタジエンスチレン(ABS)を挙げることが出来る。

【0013】水素添加エラストマーとして、アクリルゴム、ニトリルゴム(NBR)、エチレン-プロピレンゴム(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、NVCゴム(PVCと混合したニトリルNBRゴム)、エビクロロヒドリウム(CO及びECO)を挙げることが出来る。

【0014】好ましい熱加工可能な水素添加ポリマーは、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミドである。好ましい水素添加エラストマーは、エビクロロヒドリン及びニトリルゴム(NBR)である。本発明の多層組成物で使用される架橋剤は、ラジカルタイプまたはイオンタイプであり、ともに公知であり且つ通常フッ素化ポリマーの架橋に使用される。

【0015】ラジカル架橋剤としては、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)、ジアリルイソフタレート(米国特許第4,039,631号)、ジアリルテレフタレート(米国特許第4,039,631号)、フェニルインダンのエステル(米国特許第3,763,222号)、アリアルポリカルボン酸のトリアリルエステル(米国特許第3,840,619号)、例えば1,6ジビニルパーフルオロヘキサン(米国特許第5,612,419号を参照)のようなビス-オレフィン及びその他(米国特許第4,121,001号を参照)を挙げることが出来る。ラジカル架橋剤の中でも、トリアリルイソシアヌレートが好ましい。ラジカル架橋剤は、例えばルペルコ(Luperc)101XL(不活性支持体上に担持された45重量%の2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン)、ジクルミルパーオキサイド及

びtert-ブチルハイドロパーオキサイドのようなパーオキサイドと組み合わせて使用されるのが好ましい。この場合、パーオキサイドが層C)中に存在する時、架橋剤は層B)中に存在し、またはその逆である。

【0016】イオン架橋剤としては、好ましくはアンモニウムまたはホスホニウム塩、好ましくは例えばテトラブチルまたはホスホランアミン塩のようなテトラアルキル塩のような架橋促進剤との組み合わせて、例えばヘキサメチレンジアミンカルバメート、N,N'-ジージンナミリデン-1,6ヘキサレンジアミンのようなアミンタイプ、例えばm-フェニレンビスマレイミドのようなマレイミド誘導体、C₁~C₂₀の脂肪族ジアミン、または例えばビスフェノール、A、AF及びSのようなポリヒドロキシ芳香族化合物が挙げられる。この場合、ポリヒドロキシ芳香族化合物が層C)中に存在するときは、架橋促進剤は層B)中に存在し、またはその逆である。好ましくは、架橋促進剤は層C)に存在する。架橋促進剤とポリヒドロキシ芳香族化合物とのモル比は、一般的に1:5~1:1の範囲である。イオンの活性な架橋剤中で、脂肪族および芳香族の保護された両方のジアミンが好ましい。好ましくは、アミンは層C)中で使用される。

【0017】架橋剤の量はポリマーに対し、0.1~20.0重量%の範囲で、好ましくは0.5~10.0重量%、更に好ましくは1.0~5.0重量%の範囲である。

【0018】本発明の多層組成物は、更に一またはそれ以上の任意成分、例えば充填剤(例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、シリケート)、「煙抑制剤」、滑剤、顔料、「難燃剤」、「発泡剤」、可塑剤(例えば、モルフレック(MORFLEX)(登録商標)560)、金属酸化物(ZnO、MgO)、無機塩基(Ca(OH)₂)、例えばイルガノック(Irganox)(登録商標)1010のような熱安定剤を含むことが出来る。前記の任意成分の最大合計量は、0~30重量%の範囲である。

【0019】本発明の多層組成物は、層A)、B)、及びC)の共押出で得ることが出来る。代替法は、単層をその成分の軟化温度で圧縮することである。好ましくは共押出法が使用される。

【0020】本発明の多層組成物から製品が得られる、例えば燃料ラインはポリアミド(層C)と本発明の層A)及び層B)との共押出で得られ、燃料ホースは例えば層A)と層B)の共押出で形成されたチューブ上に水素添加ゴム(層C)を押出す事で得られる。

【0021】本発明の組成物から得られる多層体製品A/B/Cは、以下の特性:

- 多層体の層A)が攻撃的流体と接触した時の高い耐薬品性、
- 良好な機械的特性、

ー 単層間の極めて良い接着性、それにより製品が完全に一体成型される、の組み合わせを示す。

【0022】本発明の具体的実施例がこれ以降に報告されるが、その目的とするところは単なる説明であって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0023】

【実施例】実施例1

層A)の共重合体(E/CTFE 49/51モル%)の製造

【0024】5.3Lの脱塩水、1.7Lのメチルアルコール、52mlのメチルシクロペンタン及び2Kgのクロロトリフルオロエチレンが、ハステロイ(Hastelloy) C製のじゃま板と450rpmで作動する攪拌機を備えた琺瑯引きのオートクレーブに仕込まれた。オートクレーブはその後、反応温度15℃まで加熱され、そしてエチレンを12.6絶対バールの圧力まで供給した。

【0025】その後オートクレーブに、-17℃に保たれ、0.12gTCAP/mlに等しい滴定濃度を有する、トリクロロアセチルパーオキサイド(TCAP)のイソオクタン溶液の形態で、重合の間じゅう、40ml/時間の流速でラジカル重合開始剤が導入された。

【0026】重合の間じゅう、消費量が200gになるまで反応器に連続的にエチレンを供給し続けることで、圧力は一定に保持され、全200mlの重合開始剤溶液を導入した。オートクレーブから排出された製品を120℃で約16時間乾燥した。乾燥した製品の得られた量は1507gであった。

【0027】得られたポリマーは、いずれも主として熱安定剤として使用される、0.45重量%のマーク(MARK)-260(登録商標)や0.15重量%のアクリン(Aclyn)-316(登録商標)のような、任意成分と配合された。次に配合物製品は、熔融温度270℃で、18mmの直径と直径の25倍相当の長さを有する、ハステロイC-276製のブラベンダー社製単軸スクリュウ押出機でベレット化された。1.5mmの厚みを有する平板が顆粒から圧縮成型によって得られた。

【0028】層Bの共重合体(E/CTFE/n-BuA 40/55/5モル%)の製造

【0029】5.3Lの脱塩水、1.7Lのメチルアルコール、20mlのメチルシクロペンタン、10gのn-ブチルアクリレート及び2Kgのクロロトリフルオロエチレンを、ハステロイC製のじゃま板と450rpmで作動する攪拌機を備えた琺瑯引きのオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブはその後反応温度15℃まで加熱され、そしてエチレンを8.2絶対バールの圧力まで供給した。その後、オートクレーブに、-17℃に保たれ、0.1gTCAP/mlに等しい滴定濃度を有する、トリクロロアセチルパーオキサイド(TCAP)のイソオクタン溶液の形態で、重合の間じゅう、ラジカル重合開始剤を連続的に仕込んだ。更に、エチレン消費量

が20、40、60、80、100、120、140、160及び180gの各時点で10gのn-ブチルアクリレートを導入し、初期仕込み量を含め、全100gのn-ブチルアクリレートを導入した。

【0030】重合の間じゅう、消費量が200gになるまで反応器に連続的にエチレンを供給し続けることで、圧力を一定に保持し、全399mlの重合開始剤溶液が導入された。全重合期間は555分続いた。オートクレーブから排出された製品は120℃で約16時間乾燥した。乾燥した製品の得られた量は1200gであった。

【0031】得られたポリマーは、いずれも主として熱安定剤として使用される、0.45重量%のマーク-260(登録商標)や0.15重量%のアクリン-316(登録商標)のような、任意成分と配合した。次に配合物製品は、熔融温度240℃で、18mmの直径と直径の25倍相当の長さを有する、ハステロイC-276製のブラベンダー社製単軸スクリュウ押出機でベレット化した。1.5mmの厚みを有する平板が顆粒から圧縮成型によって得られた。

【0032】層Cのポリマーの製造

1Kgの顆粒状のナイロン12を、4重量%のヘキサメチレンジアミンモノカルバメートと配合した。次にそれを、熔融温度225℃で、18mmの直径と直径の25倍相当の長さを有する、ハステロイC-276製のブラベンダー社製単軸スクリュウ押出機でベレット化した。1.5mmの厚みを有する平板が顆粒から圧縮成型によって得られた。

【0033】多層体A/B/Cの製造

先に得られた各単層の板をA/B/Cの順に重ね、加圧下に270℃で10分間保った。機械的応力をかけて、多層体A/B/Cの層Cから層Aを分離することを試みた。

【0034】層間にお互いからの分離を妨げる粘着力があるために、層AとCの間の層剥離力は測定できなかった。層を分離するためにかかる応力を増加することにより、層間剥離が得られずに製品の破壊に至った。このことは本発明の多層体が各単層間に高い接着性を持つことを示している。

【0035】多層体A/B/Cの耐薬品性は層Aの高い耐薬品性により与えられる。層Aは異なった温度でトルエンと接触させた。層Aを形成するポリマーの重量変化を評価した：

温度	重量変化
30℃	3.5%
50℃	4.0%
75℃	5.0%
100℃	7.2%

【0036】これらのデータにより、多層体の耐薬品性が高く且つ層Aにより与えられているので、高温に於いてもまた、重量変化が限られていることが示される。

【0037】実施例2

層Aの共重合体(E/CTFE/PPVE 48.9/50.0/1.1モル%)の製造

45.6Lの脱塩水を350rpmで作動する攪拌機を備えた、30ガロンのフラウダー型の磁撹引きオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブを窒素で加圧し、引き続き脱気した。ついで13.6Kgのメタノール、100mlのクロロホルム、4.0Kgのパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)及び22.7Kgのクロロトリフルオロエチレン(CTFE)を導入した。反応器を5℃に冷し、ついで内圧が13.4絶対バールに到達するまでエチレンで加圧した。ついでオートクレーブ中に、-17℃に保たれ、0.09g/mlに等しい濃度を有する、トリクロロアセチルパーオキサイド(TCAP)のCF₃-113溶液の形態の、ラジカル重合開始剤を徐々に導入した。全体で59.6gのTCAPを供給した。作動圧力は、エチレンを連続供給することで、反応中はば一定に保持した。235分後、反応を停止した。10.4Kgの乾燥ポリマーが得られた。

【0038】層Bのポリマーの製造

実施例1と同じ共重合体を使用した。

【0039】層Cのポリマーの製造

実施例1と同じ水素添加ポリマーを使用した。

【0040】多層体A/B/Cの製造

先に得られた各単層の板をA/B/Cの順に重ね、加圧下に270℃で10分間保った。機械的応力をかけて、多層体A/B/Cの層Cから層Aを分離することを試みた。層間にお互いからの分離を妨げる粘着力があるために、層AとCの間の層剥離力は測定できなかった。このことは本発明の多層体が各単層間に高い接着性を持つことを示している。

【0041】多層体A/B/Cの耐薬品性は層Aの高い耐薬品性により与えられる。層Aは異なった温度でトルエンと接触させ、層Aを形成するポリマーの重量変化を評価した；

温度	重量変化
30℃	4.5%
50℃	5.5%
75℃	7.6%

*40

*100℃

11.8%

【0042】これらのデータは、多層体の耐薬品性が高く且つ層Aにより与えられているので、高温に於いてもまた、重量変化が限られていることを示している。

【0043】実施例3

層Aのポリマーの製造

実施例1と同じ共重合体を使用した。

【0044】層Bのポリマーの製造

100gの実施例1の層Bの共重合体の顆粒を、900gの実施例1の層Aの共重合体の顆粒と混合した。次にその配合物を、溶融温度270℃で、18mmの直径と直径の25倍相当の長さを有する、ハステロイC-276製のブラベンダー社製単軸スクリュウ押出機でペレット化した。1.5mmの厚みを有する平板が顆粒から圧縮成型によって得た。

【0045】層Cのポリマーの製造

実施例1と同じ水素添加ポリマーを使用した。

【0046】多層体A/B/Cの製造

事前に得られた各単層の平板をA/B/Cの順に重ね、加圧下に270℃で10分間保った。機械的応力をかけて、多層体A/B/Cの層Cから層Aを分離することを試みた。層間にお互いからの分離を妨げる粘着力があるために、層AとCの間の層剥離力は測定できなかった。このことは本発明の多層体が各単層間に高い接着性を持つことを示している。

【0047】実施例4(比較例)

2層組成物A/Cを、実施例1で得られた平板AとCを用いて製造した。板を重ね、加圧下に270℃の温度で10分間保った。組成物A/Cはその成分間で、いかなる粘着も示さなかった。

【0048】本例は、中間層B)が欠けている場合、高い耐薬品性(層Aにより与えられる)と良い機械特性(層Cにより与えられる)を有する、A)とC)とで形成される製品を得ることが不可能であることを示している。

【0049】

【発明の効果】本発明の多層組成物により、単層間の改善された接着性と、高い耐薬品性を示す製品を提供できることが示された。

フロントページの続き

(72)発明者 クラウディア マンゾーニ
イタリア、40100 ボローニャ、ヴィア
デル リノ 3

F ターム(参考) 4F100 AH02H AH03H AJ06C AK01C
AK03C AK04A AK04B AK12C
AK15C AK18A AK18B AK25B
AK27C AK27J AK29C AK29J
AK45C AK46C AK49C AK51C
AK51H AK54C AK55C AK68C
AK74C AK75C AL01A AL01B
AL01C AL06B AL06C AL09C
AN02C BA03 BA10A BA10C
CA02B CA02C DA11 EH20
JB01 JB16B JB16C JK06
YY00A YY00B YY00H
4J002 BD171 EB066 EH146 EJ016
EJ036 EJ046 EJ056 EK017
EK037 EN006 EN036 EN137
EU026 EU196 EV226 EW157
EW177 FD146 GF00 GN00